

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08K 9/02

(45) 공고일자 1999년08월02일

(11) 등록번호 10-0214428

(24) 등록일자 1999년05월19일

(21) 출원번호 10-1994-0015604

(65) 공개번호 특1995-0000615

(22) 출원일자 1994년06월30일

(43) 공개일자 1995년01월03일

(30) 우선권주장 93-162198

1993년06월30일
일본(JP)

93-162199
1993년06월30일
일본(JP)

93-162200
1993년06월30일
일본(JP)

93-260248
1993년10월18일
일본(JP)

93-260249
1993년10월18일
일본(JP)

93-260250
1993년10월18일
일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰비시 마테리알 가부시카가이샤 후지무라 마사지카, 아키토 유미
일본국 도쿄도 지요다쿠 오데마치 1-6-1

(72) 발명자 니시하라 아키라
일본국 사이타마켄 오오미야시 기타부쿠로쥬오 1-297 미쓰비시마테리알 카부
시카가이샤 츄오오옌큐우쇼 나이

하야시 토시하루
일본국 사이타마켄 오오미야시 기타부쿠로쥬오 1-297 미쓰비시마테리알 카부
시카가이샤 츄오오옌큐우쇼 나이

세키구치 마사히로
일본국 사이타마켄 오오미야시 기타부쿠로쥬오 1-297 미쓰비시마테리알 카부
시카가이샤 츄오오옌큐우쇼 나이

(74) 대리인 하상구, 하영욱

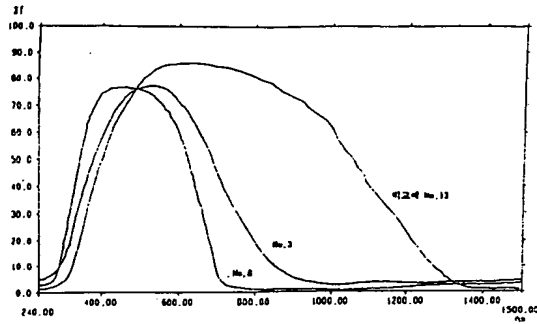
심사관 : 백영란

(54) 적외선차단재와 그것에 사용하는 적외선차단분말

요약

주석도우프산화인듐(ITO)분말을 무기 또는 유기매트릭스 속에 분산시킨 구조인 적외선차단재가 제공된다. 이것은 ITO분말과 바인더(유기수지 및/또는 금속알콕시드)와 용매(유기용매 및/또는 알코올)로 구성되는 조성물을 베이스체에 도포하고, 건조해서 얻은 베이스체위의 피막의 형태라도 된다. 혹은 유기폴리머 속에 ITO 분말을 분산시킨 성형용 조성물의 형성에 의해 얻은 필름, 시이트, 성유, 기타의 성형체 형상이어도 된다. ITO분말은, xy색도 도면상에서 x치 0.220 내지 0.295, y치 0.235 내지 0.325 및 10.110 내지 10.160 Å의 격자정수를 보유하고 최저차단 파장이 1000nm이하인 것이 좋다. 본 발명의 적외선차단재는 가시광 영역이 투

대표도



명세서

[발명의 명칭]

적외선차단재와 그것에 사용하는 적외선차단분말

[도명의 간단한 설명]

제1도는, 실시예 1에서 얻은 ITO분말의 광투과 스펙트럼이다.

제2도는, 실시예 3 내지 6과 비교예 2에서 얻은 피막 또는 필름의 광투과 스펙트럼이다.

제3도는, 실시예 7 내지 11과 비교예 3에서 얻은 피막의 광투과 스펙트럼이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 적외선 차단기능을 보유하는 주석도우프 산화인듐분말로 된 적외선차단분말과, 이 분말을 함유하는 피막(coating) 또는 필름 기타의 성형체형상의 적외선차단재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

이 적외선 차단분말은, 종래의 것보다 저파장측으로부터, 구체적으로 1000nm이하, 특히 700 내지 900mm 범위 내의 어떤 파장으로부터 장파장측의 적외선을 90%이상 차단할 수가 있으며, 가시광에 대해서는 투과성을 보유한다. 따라서 이 분말로부터 선택적으로 적외선을 차단하는 투명 피막을 형성할 수가 있고, 화장품에 혼합하여 사용할 수도 있다.

이 적외선차단효과를 표시하는 투명피막은, 최근에 많이 발생하고 있는 카아드나, 금권(金券)등의 위조에 대한 방지수단으로서 혹은 냉난방효율의 개선에 효과가 높은 적외선차단 피막으로서 유용하다. 특히 하우스의 일반창문, 썬루우프, 벽재, 혹은 자동차의 유리등에 적용했을 경우, 여름철 태양빛의 적외선차단효과에 의해 대폭적인 냉방용 전력 절감효과를 발휘하고, 또, 겨울철에는 실내의 보온효과가 높은 투명피막으로서 이용할 수 있다. 비닐하우스나 온실에 대해서도 보온효과를 발휘할 수가 있다. 또, 광섬유, 선납카드(prepaid card), 차양판(Sun Visor) PET(폴리에틸렌테레프탈레이트)용기, 포장용 피막, 안경, 섬유제품, 가열장치의 피프홀(peep hole) 난방기구등의 각종제품에 적용하여, 제품에 적외선차단효과를 부여할 수가 있다.

가시영역의 빛에 대하여 투명성(투과성)이 있고, 적외영역의 빛에 대해서는 반사성인 적외선 차단기능을 보유하는 투명피막으로서 종래로부터 알려져 있는 것은, (a) 주석도우프산화인듐 (이하 ITO라고 약칭함)의 박막을 물리증착, 화학증착, 또는 스퍼터링 등의 기상법에 의해 유리기판 위에 형성한 것, (b) 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계, 나프토크논계, 시아닌계, 나프타르시아닌계, 고분자축합아조계, 피롤계 등의 유기색소형 근적외 흡수제이거나, 또는 디티오킬계, 메르카프트나프도올계 등의 유기금속화합물을 유기용매와 유기바인더를 사용하여 잉크화 하여서 기판에 도공하거나, 혹은 수지에 혼합하여 피막화해서 기판 위에 적층한 것들이다.

그러나, (a)에 대해서는 고진공과 정밀도가 높은 분위기제어가 필요한 장치를 사용해야 되기 때문에 비용이 높아질 뿐 아니라, 피막의 크기, 형상에도 제한이 있다. 뿐만아니라, 양산성이 나쁘고, 범용성에 약하다는 등의 문제점도 있다.

(b)에 대해서는 (a)의 문제점은 해결되기는 하지만 가시영역의 빛의 투과율이 낮고, 어두운 갈색에서 어두운 청색의 농후한 착색을 하고 있을 뿐만 아니라, 대부분은 690 내지 1000mm 정도의 한정된 근적외선 영역의 적외선 흡수이기 때문에, 예를 들면 하우스의 일반창문, 일광욕실(Sunroom)의 지붕부재, 벽부재 등으로 이용했을 경우에는 창문이나 유리를 통하여 실내외의 시인성(視認性)이 나쁘고, 색조로부터 받는 미관성에도 뒤떨어질 뿐만 아니라 실내의 냉난방효과도 불충분하다는 등의 문제점이 있다.

이들 문제점에 감안하여, (c) 유기바인더(폴리염화비닐, 아크릴수지등)와 적외선 차단능력을 보유하는 입경 0.02 내지 0.2 μ m의 SnO₂ 미분말에 유기용제 (케톤계, 방향족계 등)와 미량인 분산제(음이온계 계면활성제)를 첨가하여 조제한 도료를 베이스부재에 도포하고, 적외선 흡수성의 피막을 형성한 것이 최근에 와서 제안되었다. (특개소 63-281837호 공보). 그러나, 이 피막에 의해 충분한 적외선 차단기능을 발현시키기 위해서는 막두께를 12 μ m이상으로 하여 핫프레스 처리를 할 필요가 있다. 이와 같은 막두께가 되면 가시광에 대한 광투과율이 50 내지 60% 정도로 낮게 되어서 투명성이 저해된다.

따라서 시장의 요구에 부합하는 적외선 차단기능을 갖는 투명피막의 개발이 요망되고 있다.

본 발명의 목적은, 실질적으로 무색투명하고, 또한 대면적의 적외선 차단피막이나, 피막을 저비용으로 양산가능한 적외선차단재를 제공하는 일이다.

본 발명의 다른 목적은, 적외선차단 효과에 우수한 분말을 이용하여 도포나, 관용적인 성형기술에 의해 적외선 차단 피막 및 성형체를 제조하는 방법을 제공하는 일이다.

본 발명의 다른 목적은, 유기 용매를 사용하지 않고, 종착/도금층을 사용하지 않고에 내이온 구형을 미치지 않는 적외선차단재를 제조하는 일이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 상기한 적외선차단재의 형성에 유용한 종래보다도 저파장측으로부터 적외선을 차단할 수가 있고, 가시광에 대해서는 우수한 투명성을 갖는 피막을 형성할 수가 있는 적외선 차단기능을 보유하는 무기분말을 제공하는 데에 있다.

본 발명에 의해 무기화합물반도체인 ITO (주석도우프산화인등) 분말이 유기 또는 무기매트릭스 안에 분산하고 있는 적외선차단재가 제공된다. 이 적외선 차단재는, 베이스체위의 피막또는 독립된 성형체의 형태를 취할 수 있다.

본 발명에 의하면 또, 1종류 혹은 2종류 이상의 바인더 ITO분말 및 용매로 구성되는 조성물을 베이스체에 도포하고, 도막을 건조시킴으로서 이루어지는 피막형상의 적외선차단재의 제조방법도 제공된다. 바인더로서는 유기수지 이외에, Si, Al, Zr 및 Ti의 알콕시드 및 그 부분 가수분해물도 사용할 수 있다. 용매는 유기용매, 알코올 및 물로 구성되는 군(群)에서 선택된 1종류 혹은 2종류 이상으로 이루어진다.

또, 유기 폴리머 및 이것에 분산시킨 ITO분말로 구성되는 조성물을 소망하는 형상으로 성형함으로써 이루어지는 성형체 형상의 적외선차단재의 제조방법도 제공된다.

적합한 상태에서 ITO분말은 1000mm이하의 어떤 파장이상에서부터 장파장측의 적외선을 전면적으로 90% 이상 차단할 수가 있다.

본 발명에 의하면 또, xy색도 도면상에서 x치가 0.220 내지 0.295, y치가 0.235 내지 0.325인 색조를 보유하고 격자정수가 10.110 내지 10.160 Å이고 적외영역 또는 그 근방의 최저차단파장이 1000mm이하인 것을 특징으로 하는 적외선 차단기능을 보유하는 ITO분말도 제공된다.

[ITO 분말]

ITO분말은, 투명도전성 분말로서 개발된 것으로서, 이 분말을 적당한 바인더와 조합하여 도료화합물로서 투명도전막의 형성에 사용되어 왔다. 그러나, ITO분말의 적외선 차단기능에 착안한 이용은, 현재까지 시도되고 있지 않았다.

본 발명자들이 조사한 결과, ITO분말은, 근적외선영역에서의 광반사율이 높고, 이것을 도료화하여 형성한 피막이 적외선차단피막으로서 유용하다는 것을 판명하였다.

또, ITO분말을 용융 또는 연화수지 속에 혼합하여 필름, 시이트, 기타 성형체로 했을 경우에도 동일하게 적외선차단효과를 얻을 수 있다.

ITO분말은, 바람직하게는 1000mm 이하의 어떤 파장이상에서부터 장파장측의 적외선을 전면적으로 90% 이상 차단하는 특성을 보유하는 것을 사용한다. 이와 같은 ITO분말을 사용하면 바인더 또는 폴리머와 조합했을 경우에 적외선차단효과의 저하가 적고 근적외영역의 가시영역에 가까운 저파장측으로부터 적외선을 넓은 파장 범위에 걸쳐서 차단할 수가 있다.

이와 같은 적외선차단효과는 ITO의 고유인 것으로서 다른 무기산화물반도체 예를 들면 안티몬도우프산화주석(ATO라고 약칭함) 알루미늄도우프산화아연(AZO) 등에서는 실용에 적합한 레벨의 적외선 차단효과를 얻을 수 없었다.

또 본발명자들은 ITO분말이 보유하고 있는 적외선 차단효과를 개선하기 위해 검토를 거듭했다.

ITO분말은 일반적으로 In과 소량의 Sn의 수용액을 포함하는 수용액을 알칼리와 반응시켜서 In과 Sn의 수산화물을 공침(共沈)시키고 이 공침물은 대기중에서 가열 소성해서 산화물로 변환시킴으로서 제조된다.

이 종래법에 의해 제조된 ITO분말의 스펙트럼 특성을 예를 들면 제1도의 비교예 No.13에서 예시하듯이 가시영역에서의 투과성이 우수하고 투명성도 양호하지만, 적외선차단효과는 1000mm이상, 대개 1200mm 이상의 파장영역의 적외선밖에 차단하지 못하고 1200mm이하 특히 1000mm이하의 영역에서의 적외선 차단효과가 결여 내지 부족하다. 따라서 이와 같은 ITO 분말을 수지매트릭스 속에 분산시켰을 경우에는 가시영역에 근접한 파장영역의 적외선을 차단할 수가 없지만, 이 경우에도 1800mm에서부터 장파장측의 적외선은 차단되기 때문에 금권(金券) 카아드 종류의 위조방지잉크, 혹은 비밀바아코우드용 잉크와 같은 용도에는 유효하다.

ITO분말에 1000mm이하에서의 적외선 차단기능을 보유하도록 더욱 검토한 결과 ITO분말의 원료를 가압불활성가스중에서 소성하거나 혹은 대기중에서의 소성에 의해 얻어진 ITO분말을 가압불활성가스중에서 열처리하면 1.000mm 이하 바람직하게는 700 내지 900mm범위내의 어떤 파장으로부터 장파장측의 적외선을 90% 이상 차단하는 ITO분말이 얻어진다는 것을 발견하였다. 이와 같은 ITO분말의 특성을 조사한 결과 분말의 색조는 xy색도 도면상에서 x치가 0.220 내지 0.295, y치가 0.235 내지 0.325의 범위내이고, 또한 결정의 격자정수가 10.110 내지 10.160 Å의 범위 내에 있다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 색조를 보유하는 ITO 분말은 신규이다. 바람직하게는 xy색도 도면상에서 x치가 0.220 내지 0.290, y치가 0.235 내지 0.320, 결정의 격자정수가 10.110 내지 10.130 Å인 것이다.

격자정수라는 것은 결정을 특징하는 원자배열의 반복최소단위의 크기와 형태를 규정하는 결정학적 정수로서 여기에서는 그 한 변의 길이(Å)를 의미한다. 또 최저차단파장이라는 것은 적외영역 또는 그 근방(600mm 이상)에 있어서 빛의 차단율이 적어도 90%가 되는 최저의 파장을 의미한다. 이것은 광투과 스펙트럼에 있어서 장파장측 방향으로 광투과율이 10%이하가 되는 파장영역에서의 최저파장에 상당한다. 바람직하게는 본 발명의 ITO분말의 최저차단파장이 700 내지 900mm의 범위내에 있지만 그것보다 약간 장파장측(900 내지 1000mm) 또는 저파장측(600 내지 700mm)에 있어도 된다.

이 ITO분말의 평균 1차입자지름이 0.2μm이하이면 이 분말을 도료화하여 피막을 형성했을 때 가시광의 투명성에 우수한 차단피막을 얻을 수 있다. 따라서 본 발명의 ITO분말의 평균입자지름은 0.2μm이하 특히 0.1μm이하인 것이 바람직하다. 단 투명성이 그다지 요구되지 않는 용도에 사용할 경우(예 지붕부재나 벽부재의 적외선 차단피막)에는 ITO분말의 입자지름은 이것보다 커도 된다.

본 발명의 ITO분말의 Sn의 조성비는 Sn/(Sn+In)의 몰비로 0.01 내지 0.15, 특히 0.04 내지 0.12의 범위내가 바람직하다. 또 본 발명의 ITO분말의 적외선차단효과는 상기한 범위내의 xy치와 격자정수의 값 중에서 x치, y치가 모두 작을수록 좋고, 특히 y치의 값이 크게 되면 효과가 급격하게 저하된다. xy색도의 범위가 상기

만 소산할 만큼하고 있으며 적자정수의 범위 내의 온도에서 얻어지는 증발의 ITO분말은 1000mm보다 장파장인 적외선 차단효과밖에 얻지 못한다. 또 ITO 분말의 xy치는 주로 산소결합의 발생이나 캐리어전자농도에 의존하고 격자정수는 주로 도우프제의 함유량 산소결합 등에 의한 결정의 변형에 의존하므로 제조조건을 변화시킴으로써 이것들의 값을 어느 정도 조절할 수 있다.

본 발명의 ITO분말은 예를 들면 다음에 설명하는 것과 같이 가압불활성가스분위기중에서의 소성 또는 열처리를 특징으로 하는 방법에 의해 제조할 수가 있다. 물론 ITO분말의 제조방법은 하기의 방법에 한정되는 것은 아니고 상기한 범위내의 xy색도치와 격자정수를 보유하고 있는 한, 임의의 방법으로 제조된 ITO분말을 본 발명에 있어서 사용할 수가 있다.

ITO분말의 원료는 종래법과 동일하게 조제하면 된다. 예를들면 Sn/(Sn+In)의 몰비가 바람직하게는 0.01 내지 0.15, 특히 0.02 내지 0.12가 되는 비율로 In과 Sn의 수용성화합물(예 염화물, 초산염 등)을 물에 용해시킨 수용액을, 알칼리수용액(예, 알칼리금속 또는 암모늄의 수산화물, 탄산염, 탄산수소염의 수용액)과 반응시켜서 각 수용성화합물을 가수분해하여서 In-Sn공침수산화물을 석출시킨다. 이 시점에서 가변적으로 미세한 침전을 석출시키기 위해, 한쪽의 수용액을 다른쪽의 수용액에 교반하에 떨어뜨리면서 반응을 진행하는 것이 좋다. 이렇게 얻어진 함수(含水)상태의 In-Sn공침혼합수산화물을 그대로 혹은 이것을 가열건조시켜 수분을 제거한 무수의 혼합수산화물 또는 탈수를 다시 진행하여 적어도 부분적으로 산화물로 한 혼합(수)산화물을 원료로 하여 사용한다. 이때의 가열온도는 건조만 시키는 것이라면 200℃이하 특히 150℃이하이면 되지만 산화물로 변화시키는 것이라면 보다 고온(예, 200 내지 900℃)으로 가열할 수가 있다. 얻어진 원료를 산소를 차단한 가압불활성가스분위기중에서, 완전히 산화물이 될 때까지 소성하면, 상기한 색조와 격자정수를 보유하는 ITO분말을 얻을 수 있다. 혹은 원료를 종래와 마찬가지로 예를 들면 대기중에서 소성하여 ITO분말을 얻은 다음 이 분말을 가압불활성가스분위기중에서 열처리하는 방법에 의해서도 이 ITO분말을 얻을 수가 있다.

이소성 또는 열처리(이하 이것들을 가열처리라고 총칭한다)시의 불활성가스분위기는 아르곤, 헬륨 등의 희(希)가스 질소가스 및 이것들의 혼합가스 중 어느 것이어도 좋다. 불활성가스분위기의 압력조건은 실온하에서의 전압력으로 2kgf/cm² 이상 특히 5 내지 60kgf/cm²의 범위내가 바람직하다.

압력이 2kgf/cm² 미만에서, 적외선차단효과는 종래의 ITO분말과 동일한 정도로서, 그 개선은 거의 얻을 수 없지만 가열처리온도가 800℃를 초과할 것 같은 고온의 경우에는 불활성가스분위기의 압력이 상압(常壓)이어도, 본 발명의 범위내의 xy색도 격자정수 및 적외선 차단기능을 보유하는 ITO분말을 얻을 수 있는 경우가 있다. 압력을 60kgf/cm²을 초과하여 높게 하여도 그 이상의 효과의 개선이 근소하기 때문에, 실용상은 그 이상의 압력이 필요하지 않는다. 불활성가스 분위기의 산소 분압은 0.2kgf/cm² (150Torr)이하 특히 0.02kgf/cm² (15Torr) 이하로 제한하는 것이 바람직하다.

가열처리온도는 일반적으로 350 내지 1000℃의 범위내 바람직하게는 400 내지 800℃의 범위내가 효과적이다. 처리온도가 350℃이하이면 미립자화의 효과는 높지만 적외선차단효과의 개선은 거의 얻지 못한다. 또 1000℃이상에서는 입자자름이 현저하게 성장해버리므로 도막의 투명성이 요구되는 분야에 사용할 경우에는 바람직하지 않다. 또 가열처리시간에 대해서는 원료 또는, ITO분말에 균일한 가열처리가 달성될 정도면 좋고, 그 사일양이나 온도에 따라서도 다르지만 일반적으로는 1 내지 4시간의 범위내이다. 승온, 강온속도는 특별히 제한되지 않는다.

또, 본발명의 적외선차단재로 사용하는 ITO분말은, 상기한 방법에 의해 얻어진 ITO분말을 사용하는 것이 유리하지만 반드시 이것에 한정되는 것은 아니며 종래의 방법으로 제조된 ITO분말 In과 Sn의 수산화물 및/또는 산화물의 혼합물, 혹은 도전성분말로서 시판되고 있는 ITO분말을 이용할 수도 있다.

[적외선 차단재]

본 발명의 적외선차단재는 ITO분말을 유기 또는 무기 매트릭스 안에 분산시킨 것으로서, 형태로는 베이스체 위에 도포법에 의해 성형한 피막과 필름 시이트 등을 포함하는 성형체로 대별할 수 있다.

[적외선차단피막]

적외선차단피막은 1종류 혹은 2종류이상의 바인더 ITO분말 용매로 구성되는 조성물을 베이스체에 도포하고 도막을 건조시킴으로써 제조된다.

베이스체의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 투명 또는 불투명의 어느 것이어도 되고 재질도 플라스틱, 유리, 금속, 세라믹 등 종류를 묻지 않는다. 본 발명의 적외선차단피막은 가시광의 투과성이 높기 때문에 투명플라스틱베이스체, 유리베이스체와 같은 투명베이스체에 적용했을 경우에 베이스체의 투명성을 저해하지 않는다.

또 예를 들면 무늬 또는 문자가 인쇄되어 있는 베이스체에 대하여 적용했을 경우에 그 무늬나 문자를 은폐하는 일이 없다.

용매는 유기수지계 바인더의 용해성에 우수한 유기용매 혹은 물 및/또는 알코올로된 환경에 악영향이 없는 용매중 어느것을 사용해도 된다. 매트릭스를 구성하게 되는 바인더는 특별히 제한되지 않지만, 투명성에 우수한 피막을 형성할 수 있는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 또 사용하는 용매중에 용해 내지 분산할 수 있는 것 중에서 1종류 또는 2종류 이상을 선택한다.

용매가 유기용매일 경우에는 일반적으로 투명도료로 사용할 수 있는 유기수지를 바인더로서 사용할 수 있다. 적당한 수지의 예로는 아크릴수지, 폴리카아보네이트수지, 폴리염화비닐수지, 우레탄수지, 멜라민수지, 알키드수지, 폴리에스테르수지, 에폭시수지 등을 들 수 있고 이들 중 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. 또 이것 이외의 수지도 사용가능하다.

이와 같은 유기수지계 바인더에 대하여 사용가능한 유기용매의 예로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 탄화수소; 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소; 헥산, 옥탄 등의 지방족 탄화수소; 디아세톤알코올, 디엔틸렌글리콜, 부틸카르비톨, 이소프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 초산에틸 등의 에테르, 케톤, 에스테르류; 디클로로에탄, 사염화탄소 등의 할로겐화탄화수소류; 또 디에틸 호르무아미드, 부틸카르비톨아세테이트 디에탄올아민 등의 2개이상의 관능기를 함유하는 유기용매 등을 들 수 있다.

용매가 물 및/또는 알코올이면 작업환경이 양호하게 되고 설비도 간략화 할 수 있다는 이점이 있다. 알코올 용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올 등의 1가 알코올 및 에틸렌글리콜 등의 다가알코올 등을 들 수 있다.

이 경우에는 용매의 물 및/또는 알코올에 가용성 또는 분산성의 바인더를 사용한다. 이와 같은 바인더로서 바람직한 것은 (1) Si, Al, Zr 혹은 Ti의 알콕시이드/ 및/ 혹은 그 부분가수분해물, (2) 물 및/또는 알코올에 가용성 또는 분산성의 유기수지, 및 (3) 이것들의 혼합물이다.

(1) 알콕시이드의 예로는 Si, Al, Zr 및 Ti 중에서 선택된 금속의 메톡시드, 에톡시드, 프로폭시드, 브록시드 등과, 이 이성체(이소프로폭시드, sec-브록시드, t-브록시드 등)를 들 수 있고 이것들의 1종류 혹은 2종류 이상을 사용할 수 있다. 이것들의 금속알콕시드는 이것을 물 또는 알코올에 용해시켜서 도포하면 건조과정에서 가수분해에 의해 산화물로 변화하여 금속산화물로 된 무기계 투명피막이 형성된다. 따라서 이것들은 무기 매트릭스를 구성하는 바인더로서 유용하다.

적당한 금속알콕시드의 구체적인 예로는 실리콘테트라에톡시드(에틸실리케이트), 알루미늄트리이소프로폭시드, 지르코늄테트라브록시드, 티타늄테트라이소프로폭시드 등이 있다. 금속알콕시드에 소량의 물 및/또는 산을 첨가하여 다량체로 한 금속 알콕시드의 부분가수분해물로 금속알콕시드 대신에 또는 금속알콕시드와 혼합하여 사용할 수가 있다.

(2)의 물 및/또는 알코올에 대해 가용성 또는 분산성을 보유하는 유기수지로는 수계 또는 알코올계 도료로 사용되고 있는 유기수지가 있다. 수계의 경우에는 수용성 수지 혹은 수분산성 에멀션수지를 사용한다. 이와 같은 수지의 예로는 수용성 알키드수지, 폴리비닐알코올, 폴리부틸알코올 등 혹은 아크릴, 아크릴스티롤, 초산비닐 등의 에멀션형 수분산성수지가 있다. 알코올계의 경우에는, 폴리비닐부티랄과 같은 폴리비닐아세탈 등의 알코올에 가용성 혹은 분산성을 보유한 수지도 바인더로서 사용할 수 있다.

바인더가 금속알콕시드이면 ITO분말이 금속산화물매트릭스 속에 분산한 완전한 무기질의 피막을 얻을 수가 있다. 이 피막은 가시광에 대한 광투과율이 특히 우수하고 피막이 경질이 내열성에도 우수하다. 또 바인더가 유기수지(용매는 유기용매이어도 되고, 물 및/또는 알코올이어도 된다)이면 가요성이 우수한 피막을 얻을 수가 있다. 따라서 적외선 차단기능을 보유하는 투명피막을 형성하는 베이스체의 종류 및 용도에 따라서 바인더의 종류(따라서 용매의 종류)를 선택하면 된다.

예를 들면 베이스체가 가요성(flexible) 플라스틱필름인 경우에는 베이스체의 가요성을 손상시키지 않도록 바인더로서 유기수지를 사용하여 적외선 차단기능을 보유하는 투명피막에도 가요성을 확보할 수가 있다. 또 베이스체가 유리이어서 피막경도가 요구될 경우에는, 바인더로서 금속알콕시드를 사용하는 것이 바람직하다.

또 바인더로서 유기수지와 금속알콕시드를 병용할 수도 있다. 이에 따라 바인더가 금속알콕시드인 경우에 투명성이 우수한 적외선 차단기능을 보유하는 피막에 가요성도 부여할 수가 있다.

적외선차단피막의 형성에 사용하는 도포용 조성물의 배합은 ITO분말 100중량부에 대하여 바인더를 1 내지 2000중량부, 바람직하게는 10 내지 400중량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 200중량부의 비율이 적당하다. 용매는, 사용하는 도포수단에 적합한 점성을 얻을 수 있는 양이면 되지만, 통상적으로는 ITO분말 100중량부에 대하여 5 내지 5000중량부, 바람직하게는 10 내지 500중량부의 범위내이다.

이 도포용 조성물에는 필요에 따라서 경화제, 가교제 등을 소량 배합할 수도 있다. 또 도료에 일반적으로 사용되는 첨가제, 예를 들면 pH조정제, 소포제, 습윤제 중에 1종류 혹은 2종류 이상을 첨가해도 된다.

바인더가 금속알콕시드이고 분산매가 알코올일 경우에는 필요에 따라서 알콕시드의 가수분해촉진을 위해, 금속알콕시드 100중량부에 대하여 1중량부 이하의 산 또는 20중량부 이하의 물을 첨가해도 된다.

도포용 조성물은 이상의 성분율, 도료의 조제와 동일한 수단으로 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이 조성물을 침지, 도포, 인쇄, 분무 등의 적당한 수단에 의해 베이스체에 도포한 다음 필요에 따라서 가열하여 용매를 제거하고 건조(경우에 따라서 가교경화)시키면 본발명의 적외선차단피막이 형성된다. 건조온도는 용매나 바인더의 종류에 따라 선택하면 된다. 이 적외선차단피막의 피막두께는 특별히 제한되지는 않지만 일반적으로 0.1 내지 10 μ m 바람직하게는 0.5 내지 3 μ m의 범위내가 적당하다.

[적외선차단성형체]

ITO분말을 유기폴리머 내에 분산시켜서 성형용 조성물을 형성하고 이것을 소망하는 형상으로 성형함으로써, 적외선차단 성형체를 얻을 수가 있다.

매트릭스가 되는 폴리머로는 용융성형이 가능한 임의의 유기폴리머를 사용할 수 있고, 그 중에서도 투명성형필름 등의 제조에 이용되어온 폴리머가 바람직하다. 적당한 수지로는 아크릴수지, 폴리카아보네이트수지, 폴리에스테르수지, 폴리염화비닐수지, 폴리비닐리덴수지, 폴리프로필렌수지, 폴리스티렌수지, ABS수지 등을 들 수 있다. 사용하는 수지가, 이와 같은 범용수지에 한정 되는 것은 아니며, 고강도 수지(엔지니어링 플라스틱), 내열성수지, 내후성수지 등을 비롯하여 각종 기능성수지도 사용할 수도 있고, 용도에 따라서 선택하면 된다.

예를 들면, 썬루우프나 차양판에는 아크릴수지 및 메타크릴수지와 같은 투명성이 특히 높은 수지가, 광성유에는 메타크릴수지가 또 안경렌즈로는 메타크릴수지, 폴리카아보네이트, 폴리스티렌, 디에틸글리콜올비스아릴 카아보네이트, 폴리4-에틸 펜텐-1 등이 사용된다.

성형용 조성물의 비율은 ITO분말 100중량부에 대하여 폴리머 25 내지 50,000중량부, 바람직하게는 25 내지 5000중량부, 보다 바람직하게는 50 내지 2000중량부의 범위내가 적당하다. 배합은 용융 또는 연화상태의 폴리머 내에 분말을 분산시킬 수가 있는 임의의 방법으로 하면 된다. 예를 들면 혼련로울을 사용하여 연화한 폴리머 속에 ITO분말을 혼련하는 방법, 압축기 등의 적당한 용융 혼합기 속에서 용융폴리머 내에 ITO분말을 혼합하는 방법 등을 채용할 수 있다. 이 성형용 조성물에도 관용적인 첨가제 예를 들면 분산제, 커플링제, 습윤제 등의 1종류 혹은 2종류 이상을 배합할 수 있다. 배합 후에 펄릿화 해도 된다.

이성형용 조성물을 성형하여 적외선차단성형체를 얻는다. 성형방법으로는 압출성형, 프레스성형, 사출성형, 인플레이트법 등을 채용할 수 있다. 이리하여 적외선 차단기능을 보유하는 성형체(예, 필름, 시이트, 페널,

[적외선차단특성]

상기한 방법으로 제조된 적외선차단재(피막 또는, 성형체)는 그 모두, 유기 또는 무기매트릭스 속에 ITO분말이 균일하게 분산한 입자분산계의 구조를 갖는다. 이들 적외선차단재는 매트릭스 종류나 ITO분말의 배합량 등의 그 밖의 조건이 동일하면 사용한 ITO분말의 특성에 대응한 적외선차단특성을 나타낸다. ITO분말이 동일하면 매트릭스 종류에 대한 ITO분말의 비율이 많을수록 적외선차단효과가 높아지는 경향이 있다.

예를 들면 사용한 ITO분말의 최저차단파장이 1000nm이하이면, 본 발명의 적외선 차단피막은, 일반적으로 가시광에 대하여 80%이상의 광투과율, 적외선에 대해서는 850나노미터 1500nm범위내의 어떤 파장에서부터 장파장측의 적외선을 전면적으로 90%이상 차단하는 특성을 나타낸다. 사용한 ITO분말의 최저차단파장이 1000nm보다 클 경우에는, 적외선차단피막의 특성은 이것보다 뒤떨어지고, 90%이상의 적외선차단이 시작되는 파장은 1800nm에서부터 장파장으로 된다. 가시광에 대한 광투과율(투명성)이 ITO분말의 평균 일차입자경이 0.2 μ m이하, 특히 0.1 μ m 이하이면 이 분말이 매체 속에 균일하게 일차입자가 분산하면 가시광에 대한 빛의 산란이 극도로 억제되기 때문에, 80%이상의 투명성을 유지시킬 수가 있다. 따라서 투명성을 저해시키지 않고 적외선을 선택적으로 차단할 수가 있다.

필름이나 시이트와 같이 두께가 크게 되면 투명성은 두께에 따라서 저하되지만 적외선차단 특성은 두께에 따라서 그다지 변화되지 않고 피막의 경우와 거의 동일한 수준의 적외선차단특성을 얻을 수 있다.

본 발명의 적외선차단재는 저비용으로 대량생산할 수 있을 뿐만 아니라, 가시영역에 근접한 근적외영역으로부터 적외선을 높은 효율로 전면적으로 차단할 수가 있다고 하는 우수한 적외선 차단 특성과 높은 투명성을 나타낼 수가 있다. 또 ITO분말은 본래 도전성 분말로서 개발된 것이며, 예를 들면 본 발명의 적외선차단피막은 표면저항치가 10^2 내지 10^3 의 범위내의 높은 도전성을 나타낸다. 따라서 본 발명의 적외선차단재는 대전 방지나 먼지의 부착방지의 기능도 겸하여 가지므로 예를 들어 유리나 벽에 사용했을 때에 잘 더럽혀지지 않는다고 하는 효과가 동시에 발휘된다.

본 발명의 적외선차단재의 구체적인 적용방법은, 용도에 따라서 선택하면 된다.

예를 들면 유리창에 대해서는 도포법에 의해 본 발명의 투명한 적외선차단피막을 유리 위에 형성하거나 혹은 성형에 의해 얻은 본 발명의 투명한 적외선 차단필름을 유리창에 붙이는 수법으로 적용할 수가 있다. 이 ITO분말을 함유하는 투명피막 또는 필름에 의해, 태양광선의 적외선을 넓은 파장 범위에서 반사시켜서 차단할 수가 있으므로, 실내의 냉난방효율이 현저하게 개선된다.

선납카아드에 대해서는, 도포법에 의해 선납카아드의 소정부분에 적외선차단피막을 형성해 둔다. 이 선납카아드에 적외선을 조사하여 반사광의 유무를 검사함으로써 위조인지 어떤지를 판별할 수가 있다.

썬루우프, 광섬유, 차량판 PET용기, 포장용피막 안경에 대해서도, 상기한 유리창과 동일하게 ITO분말을 함유하는 피막을 베이스체의 제품위에 도포법에 의해 형성하거나, 혹은 제품이 플라스틱제일 경우에는 원료수지속에 ITO분말을 함유시켜서 제품을 성형함으로써, 제품의 소재 자체에 적외선 차단효과를 부여할 수도 있다. 또, 썬루우프와 같이 필름을 붙일 수가 있을 경우에는 유리창에 대하여 설명한 바와 같이, ITO분말을 함유하는 투명필름을 제품에 붙이는 방법에 의해서도 제품에 적외선차단성을 부여할 수가 있다.

상기한 용도 이외에 적외선차단이 요구되는 다른 용도에도 본 발명의 ITO분말을 함유한 피막형성부재, 성형재료 또는 ITO분말을 적용할 수가 있다. 예를 들면 저장고의 유리, 혹은 플라스틱제의 투명벽면에 ITO분말을 함유하는 투명피막 또는 필름을 설치해두거나 혹은 벽면재료 속에 ITO분말을 혼련해두면, 저장고 외부표면의 결로(結露)나 저장고 내부의 온도상승을 방지할 수가 있다. 또 저장고의 벽면이 불투명체이어도 ITO분말을 함유한 피막 또는 필름을 설치해두면 외부로부터 적외선을 차단하여 저장고 내부의 온도상승과 그것에 따르는 저장물품의 변질을 방지할 수 있다.

비닐하우스나 온실에 적용했을 경우에는, 하우스 내의 보온효과에 의해 식물의 성장이 촉진된다고 하는 효과를 얻을 수 있다. 이 경우에도 플라스틱필름이나 유리의 표면에 ITO분말을 함유하는 피막을 형성하거나, 혹은 플라스틱필름 차체에 ITO분말을 함유시키면 된다. 유리의 경우에는 ITO분말을 함유한 필름을 붙이는 수단도 적용할 수 있다.

본 발명의 ITO분말을 함유하는 피막형성부재는 의복, 이불, 등의 섬유제품에 도포 또는 분무에 의해 적용해서, 섬유표면에 ITO분말을 함유하는 피막을 형성할 수도 있다. 합성섬유의 경우에는, 본 발명의 ITO분말함유 성형재료를 사용하여 방사(紡射)함으로써 섬유자체 속에 ITO분말을 함유시켜도 된다. 이와 같이하여 인체로부터 복사(輻射)되는 원적외선이 섬유로부터 반사되기 때문에, 보온성이 높아진다.

배소실(焙燒室), 전자렌지, 토오스터, 오븐 등의 피프홀(peep hole)에 대해서도 유리창과 동일한 수법으로 ITO분말을 함유한 피막 또는 필름을 적용할 수가 있다.

단 매트릭스로는 내열성수지(예, 폴리아미드, 폴리아미노비스마레이미드, 폴리스폰, 폴리에테르스폰, 폴리아미도이미도, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에테로이미도, 폴리에테르에테르케톤 등)를 사용하는 것이 바람직하다.

유리히터를 사용한 전기난방기에 있어서는 유리히터의 주위에 유리창과 동일하게 ITO분말을 함유하는 피막 또는 필름을 설치함으로써, 전기저항체로부터 반사되는 열이 효율적으로 반사해서 난방효과가 높아진다. 이 경우에도 매트릭스로서 내열성수지를 사용하는 것이 바람직하다.

또 파운데이션이나 썬스크린과 같은 화장품에 본 발명의 ITO분말을 혼련할 수도 있다. 그것에 의하여 근적외선의 차단효과가 높아진다. 근적외선 특히 2.5 내지 3 μ m의 파장영역은 물의 흡수영역이기 때문에, 그 차단효과가 높아지면 수분 증발에 따르는 깊은 주름의 발생을 방지하는 효과가 있다.

본 발명에 의하면 이상과 같은 기능을 종래의 적외선차단재 또는 적외선차단분말보다 유효하게 발휘시킬 수가 있다.

[실시예]

이하에 실시예와 비교예를 들어서 본 발명을 다시 설명하는데, 이것들이 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 이하의 실시예와 비교예에 있어서, 분말의 평균 일차 입자지름은 비표면적(BET)의 측정치에서, 다음의 입자지름식에 의거하여 산출하였다.

단, a: 평균입자지름 ρ : 진비중

B: 비표면적(m^2/g)

이와 같이하여 비표면적으로부터 구한 입자지름은 투과식 전자현미경으로 직접관찰한 입자지름과 거의 일치된다는 것이 확인되고 있다. BET법에 의한 비표면적은 마이크로트럭사 제품의 베타소오브자동표면적계 4200형을 사용하여 측정하였다.

또 분말, 피막, 피막의 광투과 스펙트럼 및 xy색도는 적분구가 부설된 자기분광광도계 U-4000형(히타치 세이사쿠쇼 제품)을 사용하여 확산반사법에 의해 측정했다. 격자정수는 모노크로메타부가 달린 자동X선회절장치 M03X(막사이언스사제품)를 사용하여, 고순도실리콘 단결정(99.9999%)으로 보정하고 (k.h.l)면 지수에 대한 피이크로부터 면간격을 자동검색하여 최소자승법에 의해 컴퓨터계산으로 구하였다.

[실시에1]

ITO분말의 제조

InCl_3 수용액 1.8L(In금속 600함유)과 60% SnCl_4 수용액 22.9g(Sn 금속 6.27 함유)의 혼합수용액을, NH_4HCO_3 3000g/12L의 수용액 속에 70℃의 가온하에서 교반하면서 적하하여서, 최종 pH8.5로 하여 In-Sn공침수산화물을 석출시켰다. 다음에 정치(靜置)하여 침전을 침강시킨 다음, 상청액(上清液)을 제거하고 이온교환수를 가해서 정치(靜置)·침강(沈降)과 상청액 제거의 조작을 6회(물의 첨가량은 1회에 대해 1OL) 반복함으로써 침전을 충분히 세(水洗)한 다음 흡인여과에 의해 침전을 여별(濾別)해서 함수수산화물의 침전을 얻었다. 이리하여 얻은 전체금속중의 Sn 함유량이 1몰%의 공침함수수산화물은, 함수원료(A)로 한다.

동일한 방법에 의해, 60% SnCl_4 수용액의 사용량을 (B) 58.1g, (C) 119.2g (D) 183.9g, (E) 252g (F) 323g 및 (G) 453.5g로 증가시켜, Sn함유량이 몰%로 각각 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 12.5% 및 15%의 함수원료 (B) 내지 (G)를 얻었다.

이들 원료 (A) 내지 (G)를 경우에 따라 다음의 표 1에 표시하듯이 대기중에서의 가열에 의해 건조 내지 탈수시켜 출발원료를 조제한 다음, 이 조제 원료를 대기중, 또는 질소가스분위기 중에서 표 2에 표시하는 조건으로 3시간 가열처리해서 ITO분말을 얻었다

[표 1]

함수원료	Sn 함유	기 호	조제원료의 상태
(A)	1	A-1	110℃ × 15hr 건조함
(B)	2.5	B-1	110℃ × 15hr 건조함
(C)	5	C-1	함수수산화물(미건조)
		C-2	110℃ × 15hr 건조함
		C-3	300℃ × 6hr 탈수함
		C-4	700℃ × 6hr 탈수함
(D)	7.5	D-1	110℃ × 15hr 건조함
(E)	10	E-1	110℃ × 15hr 건조함
(F)	12.5	F-1	110℃ × 15hr 건조함
(G)	15	G-1	110℃ × 15hr 건조함

또, 함수원료 및 조제원료의 대기중에서의 가열 및 상압질소가스중에서의 가열은 내경 85mm, 길이 1000mm의 투명석영관을 사용한 관형상의 노(爐)를 사용하여, 원료 250g을 길이 250mm의 반으로 쪼갬 석영용기에 넣어서 가열하였다.

가열질소분위하에서의 가열은 내경 70mm, 길이 700mm의 인콜로이(incoloy) 800제 튜브를 사용한 밀폐가압관(管) 형상의 노(爐)를 사용하고, 길이 250mm의 반으로 쪼갬 석영보트에 넣은 원료 150g을 관형상의 노에 넣은 다음 그 노의 내부를 진공으로 배기하고, 이어서 질소가스로 소정압력으로 가압하며 밀폐하에서 소정온도까지 승온시키고, 이 온도로 3시간 유지하여 가열함으로써 실시하였다.

이상의 시험에 의해 얻어진 ITO분말의 특성 데이터를 표 2에 그리고 ITO분말의 광투과 스펙트럼의 대표예를 제1도에 표시한다.

표 2에 표시하는 측정결과로 명확하듯이, xy색도 도면상의 x치가 0.220 내지 0.295, y치가 0.235 내지 0.325, 격자정수가 10.110 내지 10.160인 조건을 만족시키는 No.1 내지 11의 ITO분말은 모두 900nm에서는 90%이상의 적외선 차단율을 나타내는 우수한 적외선 차단기능을 갖고 있다. 또 이들 실시예의 ITO분말의 최저차단파장은 No.8을 제외하고 700 내지 900nm의 범위 내에 있고 No.8의 ITO분말의 최저차단파장은 695nm였다.

또 No.12 내지 17은 xy치와 격자정수의 1개 이상이 상기한 조건에서 이탈하고 있으므로 1000mm에서도 적외선 차단율이 약 50% 혹은 그 이하이며, 1000mm이하의 영역에서의 적외선차단효과가 현저하게 뒤떨어져 있었다.

단, 이와 같은 ITO분말도 장파장측의 적외선차단효과를 보유하고 있으므로 경우에 따라서는 본 발명에서 사용할 수 있다.

제1도의 광투과 스펙트럼에서도 색조(xy치) 및 격자정수가 상기한 조건을 만족시키는 No.8의 ITO분말이 상기한 조건의 범위밖인 No.13의 ITO분말에 비하여 적외선 차단효과에 우수하다는 것을 알 수 있다.

[표 2]

No.	분류	입적비조건			특성						
		분위기	압력 (kgf/cm ²)	온도 (°C)	입경 (μm)	xy색도		격자정수(A)	차단율(%)		
						x치	y치		700nm	900nm	1000nm
1	A-1	N ₂	40	750	0.068	0.2751	0.3195	10.1216	29	97	98
2	B-1	N ₂	25	800	0.039	0.2511	0.3081	10.1186	41	95	94
3	C-1	N ₂	40	550	0.031	0.2733	0.2993	10.1124	51	96	94
4	D-1	N ₂	20	450	0.028	0.2611	0.3116	10.1272	69	88	95
5	D-2	N ₂	20	450	0.024	0.2701	0.2910	10.1210	67	88	96
6	D-3	N ₂	25	550	0.041	0.2744	0.2918	10.1168	71	87	93
7	D-4	N ₂	60	700	0.068	0.2691	0.2852	10.1465	69	87	98
8	E-1	N ₂	30	500	0.027	0.2633	0.2781	10.1271	93	98	98
9	E-2	N ₂	상압	850	0.098	0.2215	0.3205	10.1300	72	98	93
10	F-1	N ₂	45	450	0.022	0.2911	0.2483	10.1311	81	95	96
11	G-1	N ₂	20	500	0.019	0.2788	0.2720	10.1373	67	94	94
12	E-1	N ₂	상압	500	0.035	0.2705	0.3110	10.1033	-	94	47
13	F-1	대기	상압	800	0.048	0.3635	0.3861	10.1060	-	-	38
14	F-2	N ₂	상압	550	0.016	0.3637	0.3900	10.1248	-	-	31
15	F-3	대기	60	350	0.010	0.2651	0.3730	10.1158	-	-	44
16	A-1	대기	상압	350	0.008	0.3645	0.3933	10.0981	-	-	30
17	A-1	N ₂	2	450	0.050	0.2711	0.3188	10.1088	-	-	51

[실시에 2]

ITO분말의 제조

실시에 1의 함유원료A를 110℃로 하룻밤 건조시킨 다음 실시에 1과 동일하게 하여 압력 15kgf/cm의 가압질소가스분위기하에서 600℃로 3시간 가열하여 소성해서 ITO분말을 얻었다. 이 ITO분말은 xy색도 도면상의 x치가 0.2515, y치가 0.3083, 격자정수가 10:1180였고, 평균입자 입자지름이 0.032μm였다. 이 ITO분말은 광투과 스펙트럼에 있어서 750mm이상에서 전면적으로 94%이상의 우수한 적외선차단을 나타냈고 그 최저차단파장은 700mm였다.

[비교예 1]

ATO분말의 제조

ITO이외의 도전성분말의 예로서 안티몬도우프산화주석(ATO)분말을 다음과 같이 하여 조제하였다.

SnCl 수용액 1.8L(Sn금속 600g함유)과 SbCl 수용액 0.2L(Sb금속 80g함유)의 혼합수용액을 NaOH 900g/12L의 수용액속에 90℃ 가운데에서 교반하면서 적하하고, 최종 pH7로 하여 Sn-Sb공침수산화물을 석출시켰다. 이 침전을 실시에 1과 동일하게 세정 및 여과하여, 함유공침수산화물의 침전을 얻었다. 이 침전을 110℃로 하룻밤 건조시킨 다음, 실시에 2와 동일하게 하여 가압질소가스 분위기하에서 소성하여 ATO분말을 얻었다.

이 ATO분말은, xy색도 도면상의 x치가 0.2812, y치가 0.3083였고, 격자정수가 ao:4.7370, Co:3.1849였으며, 평균 입자입자지름이 0.029μm였다. 이 분말의 광투과 스펙트럼은 1200mm에서 33%이상, 1240mm이상에서 차츰 전면적으로 96%이상의 적외선을 차단하는 것이 인정되었다. 그 최저차단파장은 1240mm였다.

이하의 실시예는 각각 실시예 2와 비교예 1에서 얻은 ITO분말 및 ATO분말을 사용한 적외선차단재의 제조를 예시한 것이다.

[실시에 3]

ITO분말 8g 아크릴수지용액(수지고형분 42.1% 크실렌/메틸에틸케톤 혼합용매)5g, 크실렌 12g, 및 유리구슬(glass beads) 20g을 100cc 유리병에 넣고 페인트 교반기를 사용하여 입자게이지로 분산상태를 확인하면서 5시간 혼련한 다음, 유리구슬(glass beads)을 제거하고 도포용 조성물을 얻었다. 이 도포용 조성물을 바아코우터로 PET필름 위에 도포하고, 100℃로 건조시켜서 두께 3μm의 ITO분말이 함유된 피막을 형성하였다.

[실시에 4]

아크릴수지용액의 양을 10g로 변경한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 PET필름위에 두께 1μm의 ITO분말이 함유된 피막을 형성하였다.

[실시에 5]

ITO분말 8g과 폴리카아보네이트수지 4g, 테트라히드로푸란 12g 디메틸포르무아미드 5g, 및 유리구슬(glass beads) 20g을 100cc 유리병에 넣고 페인트교반기를 사용하여 입자게이지로 분산상태를 확인하면서 6.5시간 분산혼련하였다. 다음에 유리구슬(glass beads)을 제거하여 얻은 도포용 조성물을 바아코우터로 PET필름 위에 도포하고 100℃로 건조시켜서, 두께 2μm의 ITO분말이 함유된 피막을 형성하였다.

[비교예 2]

ITO분말대신에 ATO분말을 사용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 PET 필름위에 두께 2μm의 ATO분말

[실시예 6]

ITO분말 10g을 소량의 스테아린산아연(분산제)과 함께 120℃의 히트로울속에서 연화한 폴리염화비닐수지 200g속에 충분히 혼련해 넣었다. 그 다음에 두께 0.3mm의 2매의 스테인레스판 사이에 0.1mm의 스페이서를 사용하여 샌드위치 되게 하고 120℃로 5분간 프레싱한 다음 냉각시켜서 두께 70 내지 100μm의 ITO분말이 함유된 필름을 얻었다.

실시예 3 내지 6 및 비교예 2에서 얻은 피막 또는 필름의 광투과 스펙트럼을 제2도에 묶어서 표시한다. 제2도에 의해 알 수 있듯이, 실시예 3 내지 5에서 얻은 ITO분말이 함유된 피막은 모두 가시영역에 있어서 80%이상의 우수한 광투과율을 나타내고, 적외선영역에서는 800 내지 1100nm의 범위내의 파장에서부터 장파장측의 적외선을 전면적으로 80%이상 차단할 수 있다고 하는 우수한 적외선 차단기능을 갖고 있다. 실시예 3과 실시예 4의 비교에서, ITO분말이 많을수록 보다 단파장측에서부터 적외선을 차단할 수 있고, 차단효과가 높다는 것을 알 수 있다.

실시예 6의 ITO가 함유된 필름과 같이 두께가 두꺼워지면, 가시영역에서의 투과율(투명성)은 저하되었지만, 적외선차단효과는 얇은 피막의 경우와 그다지 다르지 않는 우수한 적외선 차단 효과를 얻을 수 있었다.

비교예 2의 ATO가 함유된 피막에서는 1200nm에서도 적외선차단율이 30% 정도에 지나지 않았고, 적외선 차단효과가 대단히 뒤떨어져 있었다. 이 경우 적외선 차단율이 80%를 초과하는 것은 파장 1690nm이상부터이다.

[실시예 7]

ITO분말 10g을 페인트교반기(유리구슬 25g)를 사용하여 에틸알코올 20g속에 60분간 분산시켰다. 다음에 이 분말분산액에 바인더로서 에틸규산염 10g, 이 알콕시이드의 가스분해를 촉진하기 위해 1N염산0.4g, 순수한 물 2g을 첨가하고 다시 150분간 흔들고 구슬(beads)을 제거하여 도포용 조성물을 조제하였다.

이 조성물을 계속하여 PET필름위에 바코우터를 사용하여 도포하고 100℃로 건조시켜서 두께 1μm의 ITO분말이 함유된 피막을 형성하였다.

[실시예 8]

ITO분말 10g을 이소프로필알코올 90g 및 바인더로서 에틸규산염 10g과 티타늄테트라플로록시드 3.5g을 사용하여 실시예 7과 동일하게 하여 ITO분말이 함유된 피막을 형성하였다.

[실시예 9]

ITO분말 10g을 페인트교반기(유리구슬 25g)를 사용하여 순수한 물 10g속에 120분간 분산시켰다. 그 다음에 이 분말분산액에 바인더로서 수용성 알키드 수지(고형분 50%)7g, 경화제로서 나프텐산코발트 0.3g을 첨가하고, 다시 150분간 흔들어서 구슬을 제거하여 도포용 조성물을 조제하였다. 이 조성물을 사용해서 실시예 7과 동일하게 하여 ITO분말이 함유된 투명피막을 형성하였다.

[실시예 10]

ITO분말 10g을 페인트교반기(유리구슬 25g)를 사용하여 순수한 물 10g속에 120분간 분산시켰다. 다음에 이 분말분산액에 바인더로서 에틸선탠타이프의 아크릴수지(고형분 40%) 5g을 첨가하고 다시 90분간 흔들고 구슬(beads)을 제거하여 도포용 조성물을 조제하였다. 이 조성물을 사용해서 실시예 7과 동일하게 하여 ITO분말이 함유된 투명피막을 형성하였다.

[실시예 11]

ITO분말 10g을 페인트교반기(유리구슬 25g)를 사용하여 에틸알코올 20g속에 60분간 분산시켰다. 그 다음에 이 분말분산액에 바인더로서 에틸규산염 10g과 에틸알코올 10g에 용해한 폴리브틸알코올수지 0.5g을 첨가하고 다시 90분간 흔들고 구슬을 제거하여 도포용 조성물을 조제하였다. 이 조성물을 사용해서 실시예 7과 동일하게 하여 ITO분말이 함유된 투명피막을 형성하였다.

[비교예 3]

ITO분말 대신에 ATO분말을 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일하게 하여 ATO분말이 함유된 투명피막을 형성하였다.

이상의 실시예 7 내지 11 및 비교예 3에서 얻은 피막의 광투과 스펙트럼을 제3도에 정리해서 표시한다. 실시예 7 내지 11에서 얻은 ITO분말함유의 피막은 모두 가시 영역에서 80%전후 또는 그 이상의 우수한 투과율을 나타내고, 적외선영역에서는 800내지 1100nm의 범위내의 어떤 파장으로부터 장파장측의 적외선을 전면적으로 80%이상 차단할 수 있다고 하는 우수한 적외선 차단기능을 보유하고 있다. 실시예 7과 8과 같이 매트릭스가 금속알콕시드로 형성된 완전 무기질의 투명피막인 것은, 적외선 차단효과가 높고 보다 저파장측에서부터 적외선을 차단하고 가시영역에 근접한 부분에서부터 전면적으로 적외선을 80%이상 차단할 수가 있다고 하는 대단히 우수한 차단효과를 나타냈다.

이것에 대하여 비교예 3의 ATO가 함유된 피막에서는 1200nm에서도 적외선차단율이 30%정도 지나지 않았고, 적외선 차단효과가 대단히 뒤떨어져 있었다. 이 경우, 적외선차단율이 80%를 초과하는 것은 파장 1630nm이상부터이다.

이상 본 발명을 그 적합한 상태에 대해서 설명했는데, 본 발명의 범위 내에서 각종 변경을 할 수 있고, 그것도 본 발명의 범위 내에 있다는 것은 당업자에게는 이해될 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. xy색도 도면상에서 x치가 0.220 내지 0.295, y치가 0.235 내지 0.325인 색조를 보유하고, 격자상수가 10.110 내지 10.160 Å인 주석도우프산화인듐분말이 유기 또는 무기매트릭스 속에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 적외선차단재.

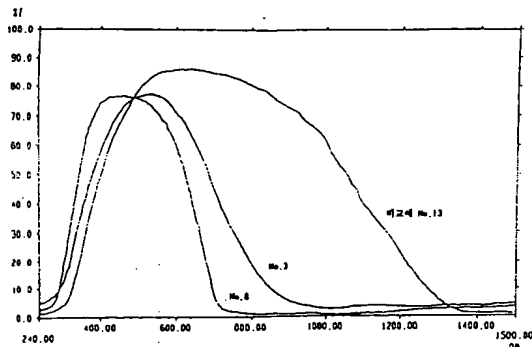
청구항 2. 제1항에 있어서, 매트릭스가 투명체인 것을 특징으로 하는 적외선차단재.

청구항 3. 제1항에 있어서, 베이스체 위에 피막형태로 형성된 것을 특징으로 하는 적외선차단재.

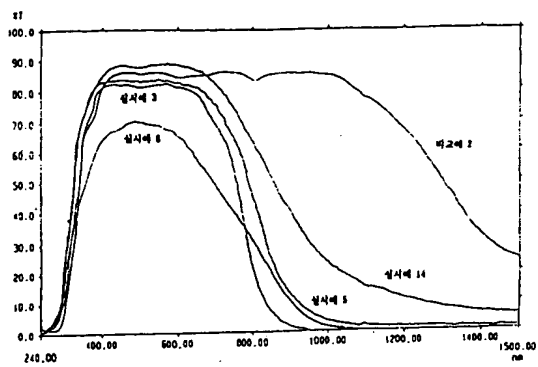
- 청구항 4. 제5항에 있어서, 상기한 베이스체가 유리 또는 플라스틱인 것을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 5. 제3항에 있어서, 매트릭스가 투명한 유기수지 및 금속알콕시드의 가수분해와 소성에 의해 얻어지는 무기금속산화물로 이루어지는 군(群)에서 선택되는 것을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 6. 제1항에 있어서, 성형에 의해 얻어진 필름, 시이트, 섬유, 패넬, 봉(棒) 관(管) 및 입체성형품으로 된 군(群)으로부터 그 형태가 선택되는 것을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 7. 제6항에 있어서, 매트릭스가 유기폴리머인 것을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 8. 제6항에 있어서, 필름형태이고, 이 필름이 베이스체의 표면에 붙여지는 것을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 9. 제1항에 있어서, 상기한 주석도우프산화인듐분말이, 700mm이상과 1000mm이하의 어떤 파장에서부터 그 이상의 장파장측 적외선을 전면적으로 90%이상 차단할 수가 있는 것임을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 10. 제1항에 있어서, 상기한 주석도우프산화인듐분말의 평균일차입자지름이 $0.2\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 11. 제10항에 있어서, 상기한 주석도우프산화인듐분말의 평균일차입자지름이 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 적외선차단재.
- 청구항 12. 1종류 혹은 2종류 이상의 바인더 주석도우프산화인듐분말 및 용매로 된 조성물을 베이스체에 도포하는 단계와, 도막을 건조하는 단계를 포함하여 청구항 3에 기재된 적외선차단재를 제조하는 것을 특징으로 하는 적외선차단재의 제조방법.
- 청구항 13. 제12항에 있어서, 용매가 유기용매이고, 바인더가 유기수지인 것을 특징으로 하는 적외선차단재의 제조방법.
- 청구항 14. 제12항에 있어서, 용매가 물 및 알코올로 된 군(群)에서 선택되고, 바인더가 (a) Si, Al, Zr 및 Ti의 알콕시드 및 그 부분가수분해물 및 (b) 상기 용매에 가용성 또는 분산성의 유기수지로 된 군(群)으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 적외선차단재의 제조방법.
- 청구항 15. 제12항에 있어서, 상기한 조성물이 ITO분말 100중량부에 대해 바인더를 1 내지 2000중량부, 용매를 5 내지 5000중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 적외선차단재의 제조방법.
- 청구항 16. 유기폴리머 및 이것에 분산시킨 ITO분말로 된 조성물을 소망하는 형상으로 성형하는 단계를 포함하여 청구항 6항에 기재된 적외선차단재를 제조하는 것을 특징으로 하는 적외선차단재의 제조방법.
- 청구항 17. 제16항에 있어서, 상기한 조성물이 ITO분말 100중량부에 대하여 폴리머를 25내지 50.000중량부의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 적외선차단재의 제조방법.
- 청구항 18. xy색도 도면상에서 x치가 0.220 내지 0.295, 치가 0.235 내지 0.325인 색조를 보유하고, 격자정수가 10.110 내지 10.160 Å이며 적외영역 또는 그 근방의 최저차단파장이 1000mm이하로 되어 적외선 차단기능을 보유하는 것을 특징으로 하는 주석도우프산화인듐분말.
- 청구항 19. 제18항에 있어서, 평균 일차입자지름이 $0.2\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 주석 도우프산화인듐분말.
- 청구항 20. 제19항에 있어서, 평균 일차입자지름이 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 주석도우프산화인듐분말.

도면

도면1



도면2



도면3

